

10/525131

18 FEB 2005

4/PRIS

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 1 -

**Gesinterte Siliciumcarbidkörper mit optimierten tribologischen
Eigenschaften ihrer Gleit- beziehungsweise Dichtflächen**

Die Erfindung betrifft gesinterte Siliciumcarbidkörper mit einer definierten Porosität und dadurch bedingten optimalen tribologischen Eigenschaften ihrer
5 Gleit- beziehungsweise Dichtflächen.

Der Werkstoff Siliciumcarbid hat nicht nur außergewöhnlich gute thermische, chemische und mechanische Eigenschaften. Aufgrund einer einstellbaren Porosität ist es zusätzlich möglich, den Werkstoff dort einzusetzen, wo
10 schwierige tribologische Verhältnisse herrschen. Insbesondere dort, wo die Gefahr besteht, dass zwischen zwei sich gegeneinander bewegendenden Gleitflächen in Folge eines Mangels an Schmiermittel Trockenreibung entsteht, dienen die an die Oberfläche tretenden offenen Poren als Schmiermittelreservoir. Diese Eigenschaft wird beispielsweise bei Gleit- und Dichtringen genutzt.

Weil die Porosität nicht nur auf die Reibung zwischen zwei Werkstücken Einfluss
15 hat, sondern auch auf die Festigkeit eines Werkstoffs, ist eine sorgfältige Auswahl der Porendurchmesser, der Anzahl der Poren pro Volumeneinheit des Werkstoffs sowie der Verteilung der Poren im Werkstoff erforderlich. Die Poren dürfen nicht so groß sein, dass sie den Werkstoff schwächen und ihre Anzahl darf nicht dazu führen, dass sich die Poren untereinander verbinden und zu
20 schwammartigen Strukturen führen. Dadurch würden beispielsweise Dichtringe ihre Funktion verlieren. Andererseits dürfen die Poren nicht so klein sein, dass das flüssige Medium, das als Schmiermittel dienen soll, aufgrund seiner Oberflächenspannung nicht in die Poren eindringt und sie nicht füllt oder nicht aus den Poren austritt.

25 Aus dem europäischen Patent EP 0 578 408 B1 ist ein Siliciumcarbid-Sinterkörper mit einer Porosität im Bereich von 2 bis 12 Vol.-% bekannt, wobei die freien Poren einen Nenndurchmesser zwischen 50 und 500 µm aufweisen,

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 2 -

die Poren geschlossen sind und die Poren gleichmäßig innerhalb des Körpers verteilt sind.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 578 408 A2 werden die selben Merkmale mit dem einzigen Unterschied beansprucht, dass die Form der Poren
5 sphärisch sein soll.

Aus dem europäischen Patent EP 0 486 336 B1 ist ein Sinterkörper auf Siliciumcarbid-Basis bekannt, der frei von imprägniertem Silicium ist und der im wesentlichen geschlossene Poren in einer näherungsweise kugeligen Form mit einem mittleren Durchmesser zwischen 60 und 200 µm und eine Gesamtporosität
10 zwischen 4 und 18 % aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Sinterkörper aus Siliciumcarbid vorzustellen, die aufgrund des Anteils an Poren mit einem definierten Nenndurchmesser optimal auf die jeweiligen tribologischen Verhältnisse abstimmbare sind.

15 Die Lösung der Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß mit Hilfe der kennzeichnenden Merkmale des ersten Anspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den abhängigen Ansprüchen beansprucht.

Die erfindungsgemäßen gesinterten Siliciumkarbidkörper sind gekennzeichnet durch eine Gesamtporosität von 2 bis 12 Vol.-% und kugelförmigen Poren mit
20 einem Nenndurchmesser, der zwischen 10 µm und 48 µm liegt, wobei die Poren gleichmäßig im Werkstoff des Sinterkörpers verteilt sind. Vorzugsweise haben die kugelförmigen Poren einen Nenndurchmesser von 15 µm bis 45 µm.

Es wird bewusst ein enger Bereich der Porendurchmesser gewählt, denn dadurch entstehen auf der Gleitfläche der Sinterkörper, die durch eine
25 Oberflächenbearbeitung, beispielsweise durch Schleifen, Läppen, Polieren, die

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 3 -

geforderte Oberflächengüte erhält, offene Poren mit Öffnungen, die den maximalen Nenndurchmesser der Poren nicht überschreiten und die gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind. Diese Poren bewirken sehr gleichmäßig auf der Gleitfläche verteilte Schmiermittelreservoirs, die eine homogene Verteilung des Schmiermittels für den Notlauf auf der Gleitfläche ermöglichen. Dadurch sind an jeder Position der Gleitfläche gleichförmige Notlaufeigenschaften gewährleistet.

Die enge Begrenzung des Bereichs der Porendurchmesser, die Verteilung der Porengrößen über die Gesamtmenge der Poren sowie die Porosität werden vorteilhaft durch die Auswahl und die Menge der Porosierungsmittel bestimmt. Ist beispielsweise ein Durchmesserbereich der kugelförmigen Poren von 30 µm bis 48 µm gewünscht, sind Porosierungsmittel mit einem minimalen Teilchendurchmesser von 36 µm und einem maximalen Teilchendurchmesser von 57 µm einzusetzen, wenn ein technisches Aufmaß des Werkstücks von 20 % zugrundegelegt wird, womit die lineare keramische Schwindung von 16,7 % berücksichtigt wird. Das technische Aufmaß ist wie folgt definiert: Von dem Maß vor dem Sintern wird das Maß nach dem Sintern abgezogen. Die Differenz wird durch das Maß nach dem Sintern dividiert. Das Ergebnis ist das technische Aufmaß. Die keramische Schwindung ist wie folgt definiert: Von dem Maß vor dem Sintern wird das Maß nach dem Sintern abgezogen. Die Differenz wird durch das Maß vor dem Sintern dividiert. Das Ergebnis ist die keramische Schwindung.

Zur Erzeugung der gewünschten Porengrößen müssen unter Berücksichtigung der Schwindung beim Sintern der Siliciumcarbidkörper die Porosierungsmittel entsprechend konfektioniert werden, beispielsweise durch Trocken- oder Naßsieben. Durch aus dem Stand der Technik bekannte Mahlverfahren können zuvor die gewünschten Ausgangskorngrößen für die anorganischen Rohstoffe erzeugt werden.

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 4 -

Als Porosierungsmittel sind nur Stoffe geeignet, die sich derart aus dem Werkstoff des Bauteils entfernen lassen, dass die kugelförmigen Poren in dem gewünschten Durchmesserbereich entstehen. Als Porosierungsmittel werden sogenannte Ausbrennstoffe verwendet wie beispielsweise von den Polymeren
5 Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PF), von den Wachsen Paraffinwachse oder Polyethylenwachse und Naturprodukte wie Stärke oder Cellulose.

Die Porosierungsmittel werden in an sich bekannter Weise den anorganischen, keramischen Ausgangsstoffen der Sinterkörper beigemischt. In der Regel erfolgt
10 das durch Suspendieren in einem geeigneten flüssigen Medium, anschließendem Mischen mit den anorganischen Ausgangsstoffen, Zugabe und Homogenisieren der organischen Bindemittel und nachfolgendem Sprühtrocknen (Sprühgranulierung). Möglich ist aber auch die Suspendierung in einer Suspension, bestehend aus einem flüssigem Medium mit den bereits darin
15 gelösten Bindemitteln und den keramischen Rohstoffen. Die Formgebung erfolgt in der Regel durch Formpressen.

Bei der Auswahl der Porosierungsmittel ist darauf zu achten, dass sie nicht durch Krafteinwirkung zerstört oder deformiert werden, beispielsweise beim Mischen mit dem anorganischen keramischen Schlicker durch die Scher- und Mahlwirkung.
20 Ebenso dürfen die Porosierungsmittel bei der Formgebung durch Pressen kein zu starkes Rückfederungsverhalten aufweisen. Das würde beim Entlasten der Presslinge zu Spannungsrissen in dem gepressten Grünkörper führen. Eine Verdichtung der Porosierungsmittel, verbunden mit einer geringfügigen Deformation während des Press- und Verdichtungsvorgangs kann toleriert
25 werden.

Werden die keramischen Ausgangsstoffe in Wasser suspendiert, müssen die Porosierungsmittel wasserunlöslich, mindestens aber in Wasser schwer löslich sein. Über diese Eigenschaften verfügen beispielsweise native Stärken, die sich

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 5 -

in kaltem Wasser nicht lösen, wenn sie zuvor keiner chemischen oder thermischen Behandlung unterzogen wurden. Jede Stärkesorte, je nach Herkunft als Mais-, Reis- oder Weizenstärke definiert, ist durch einen bestimmten Durchmesser der kugelförmigen Stärkepartikel gekennzeichnet, so dass die Porosität und die Porendurchmesser im Werkstoff eines Sinterkörpers gezielt eingestellt werden können.

Nach der Formgebung der Siliciumcarbidkörper als Grünkörper, die in der Regel mittels eines Pressverfahrens erfolgt, werden in einer dem Sinterprozeß vorgeschalteten Temperaturbehandlung, der Pyrolyse, sowohl die organischen Bindemittel als auch die als Platzhalter für die Poren eingebrachten Porosierungsmittel vollständig oder zumindest nahezu vollständig aus dem Werkstoff des Presskörpers entfernt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Porosierungsmittel zersetzen sich vollständig und hinterlassen als Zersetzungsrest eventuell lediglich geringe Mengen an Kohlenstoff. Diese Reste von Kohlenstoff bewirken aber beim nachfolgendem Sintern keine negative Beeinflussung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Werkstoffs. Das Sintern der so vorbehandelten Presskörper erfolgt analog dem Sintern von Formkörpern aus Siliciumcarbid ohne Porosierung, wie es aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Nach dem Sintern erfolgt eine Bearbeitung der Funktionsoberflächen mittels der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wie Schleifen, Läppen und Polieren, wobei die Bearbeitung vorzugsweise mit Diamantpulver beziehungsweise Diamantwerkzeugen erfolgt. Je nach Anforderungsprofil ist es nicht erforderlich, alle drei Verfahren anzuwenden. Es können auch einzelne Bearbeitungsverfahren oder die Kombination von zwei Verfahren genügen, beispielsweise nur Schleifen oder Läppen beziehungsweise Schleifen und Polieren oder Schleifen und Läppen. Nach diesen Bearbeitungsverfahren muss die Oberfläche sorgfältig gereinigt werden, um die Poren freizulegen und den

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 6 -

eventuell eingedrungenen abgetragenen Werkstoff der Oberfläche zu beseitigen. Das kann beispielsweise durch Reinigen in Ultraschallbädern erfolgen.

Anhand von vier Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert. Es zeigen:

5 Figur 1: Aufnahme des Porosierungsmittels Polymethylmethacrylat (PMMA),
 lichtmikroskopische Aufnahme,

Figur 2: eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffbildes der Oberfläche
 eines Ausführungsbeispiels mit einer Porosität von 4,77 %,

Figur 3: ein erfindungsgemäßer Dichtring,

10 Figur 4: eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffbildes der Oberfläche
 eines Ausführungsbeispiels mit einer Porosität von 6,04 %,

Figur 5: eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffbildes der Oberfläche
 eines Ausführungsbeispiels mit einer Porosität von 3,77 % und

15 Figur 6: eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffbildes der Oberfläche
 eines Ausführungsbeispiels mit einer Porosität von 7,69 %.

Der anorganische, der keramische Werkstoff, setzt sich aus folgenden
Komponenten zusammen: Alpha-Siliciumcarbid (SiC), Zirkondiborid (ZrB_2),
Kohlenstoff (C) und Bor (B). Zur Herstellung der Grünkörper werden
Dispergiermittel und Bindemittel eingesetzt wie beispielsweise Wachsbinder
20 Polyethylenglycolbinder und Acrylatbinder.

Um die Poren zu erzeugen, wird bei den vorliegenden Beispielen
Polymethylmethacrylat (PMMA) zugegeben. Figur 1 zeigt eine
lichtmikroskopische Aufnahme des Porosierungsmittels PMMA. Deutlich zu
erkennen ist die ideale kugelförmige Gestalt der Teilchen. Ihr Durchmesser liegt
25 im Bereich von etwa 18 μm bis etwa 57 μm , wobei der Anteil der Teilchen mit
Durchmessern zwischen 20 μm und 45 μm bei etwa 80% der Gesamtmenge liegt.

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 7 -

Durch die Reduktion der Teilchengröße aufgrund der linearen keramischen Sinterschwindung von 16,7% liegt der mögliche minimale Nenndurchmesser der Poren bei etwa 15 µm, der maximale bei etwa 48 µm und der durchschnittliche bei etwa 30 µm.

5 Ausführungsbeispiel 1:

Gesamtzusammensetzung zu 100%:

Anorganische Werkstoffe:

	Alpha-Siliciumcarbid (SiC)	77,70 %
	Zircondiborid (ZrB_2)	9,22 %
10	Kohlenstoff (C)	2,98 %
	Bor (B)	0,45 %

Organische Bestandteile (Binder, Dispergiermittel):

	Dispergiermittel	2,14 %
	Wachsbinder	1,81 %
15	Polyethylenglykolbinder	1,81 %
	Acrylatbinder	1,81 %

Porosierungsmittel:

	Polymethylmethacrylat (PMMA)	2,08 %
--	------------------------------	--------

- Die homogenisierten, vorgemahlenen anorganischen Rohstoffe entsprechend der oben angegebenen Gesamtzusammensetzung wurden in Wasser mit dem darin gelösten Dispergiermittel und den organischen Bestandteilen etwa 30 min dispergiert, anschließend erfolgte die Zugabe des Porosierungsmittels PMMA, das wiederum 30 min dispergiert wurde. Nach Zugabe und Homogenisierung der organischen Bindemittel wurde die Suspension sprühgetrocknet, um ein pressfähiges Sprühgranulat zu erhalten.
- 20
- 25

Das Sprühgranulat wurde uniaxial zu Vollzylindern mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 8 mm verpresst. Die Vollzylinder wurden unter

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 8 -

Schutzgasatmosphäre 120 min lang bei einer Temperatur von 2070°C gesintert. Durch die Dichtebestimmung wurde eine Gesamtporosität von 4,77% ermittelt. Figur 2 zeigt die Verteilung der Poren auf der angeschliffenen und polierten Oberfläche.

- 5 Die Größe der definiert eingebrachten Poren ergibt sich aus der Teilchengrößenverteilung des eingebrachten Porosierungsmittels (Figur 1) durch Reduktion der Teilchengrößen um die keramische Schwindung von 16,7%, wie oben erläutert.

- 10 Für die Ausführungsbeispiele 2 bis 4 wurden, abweichend vom Ausführungsbeispiel 1, die anorganischen und die organischen Komponenten wie im Ausführungsbeispiel 1 miteinander gemischt und danach ein pressfähiges Sprühgranulat hergestellt. In dieses wurde das Porosierungsmittel PMMA trocken eingebracht und die Dispersion trocken durchgeführt.

- 15 Die Werkstoffzusammensetzung der Ausführungsbeispiele 2 bis 4 weicht von der des Ausführungsbeispiels 1 geringfügig ab.

Ausführungsbeispiel 2:

Gesamtzusammensetzung zu 100%:

Anorganische Werkstoffe:

Alpha-Siliciumcarbid (SiC)	77,18 %
20 Zirkondiborid (ZrB ₂)	9,15 %
Kohlenstoff (C)	2,96 %
Bor (B)	0,45%

Organische Bestandteile (Binder, Dispergiermittel):

Dispergiermittel	2,16 %
25 Wachsbinder	1,79 %
Polyethylenglykolbinder	1,79 %

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 9 -

Acrylatbinder 1,79 %

Porosierungsmittel:

Polymethylmethacrylat (PMMA) 2,73 %

- 5 Ein Sprühgranulat mit der oben angegebenen Stoffzusammensetzung wurde mit dem Porosierungsmittel PMMA in der angegebenen Partikelgröße in folgendem Mengenverhältnis trocken gemischt: Sprühgranulat: 97,27% und PMMA: 2,73%.

Diese Mischung wurde uniaxial zu Gleitringen gemäß der schematischen Darstellung in Figur 3 verpresst und unter Schutzgasatmosphäre 120 min lang
10 bei einer Temperatur von 2070°C gesintert. Durch die Dichtebestimmung wurde eine Gesamtporosität von 6,04% ermittelt. Der Nenndurchmesser der Poren liegt in dem selben Bereich wie beim Ausführungsbeispiel 1. Figur 4 zeigt die Verteilung der Poren auf der angeschliffenen Oberfläche der gesinterten Ringe, in Figur 3 mit a bezeichnet.

15 Ausführungsbeispiel 3:

Gesamtzusammensetzung zu 100%:

Anorganische Werkstoffe:

Alpha-Siliciumcarbid (SiC) 77,94 %

Zircondiborid (ZrB₂) 9,24 %

20 Kohlenstoff (C) 2,99 %

Bor (B) 0,45%

Organische Bestandteile (Binder, Dispergiermittel):

Dispergiermittel 2,17 %

Wachsbinder 1,81 %

25 Polyethylenglykolbinder 1,81%

Acrylatbinder 1,81 %

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 10 -

Porosierungsmittel:

Polymethylmethacrylat (PMMA) 1,78 %

Nach dem unter Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Verfahren wurden Gleitringe mit einer niedrigeren Gesamtporosität hergestellt. Die Zusammensetzung war wie folgt: Sprühgranulat: 98,22% und PMMA: 1,78%. Die Gesamtporosität der gesinterten Ringe beträgt 3,77%. Der Nenndurchmesser der Poren liegt in dem selben Bereich wie beim Ausführungsbeispiel 1. Figur 5 zeigt die Verteilung der Poren auf der angeschliffenen Oberfläche der gesinterten Ringe.

10 **Ausführungsbeispiel 4:****Gesamtzusammensetzung zu 100%:****Anorganische Werkstoffe:**

	Alpha-Siliciumcarbid (SiC)	76,47 %
	Zircondiborid (ZrB ₂)	9,07 %
15	Kohlenstoff (C)	2,93 %
	Bor (B)	0,44%

Organische Bestandteile (Binder, Dispergiermittel):

	Dispergiermittel	2,12 %
	Wachsbinder	1,78 %
20	Polyethylenglykolbinder	1,78 %
	Acrylatbinder	1,78 %

Porosierungsmittel:

Polymethylmethacrylat (PMMA) 3,63 %

Nach dem unter Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Verfahren wurden Gleitringe mit einer höheren Gesamtporosität hergestellt. Die Zusammensetzung war wie folgt: Sprühgranulat: 96,37% und PMMA: 3,63%. Die Gesamtporosität der gesinterten Ringe beträgt 7,69%. Der Nenndurchmesser der Poren liegt in

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 11 -

dem selben Bereich wie beim Ausführungsbeispiel 1. Figur 6 zeigt die Verteilung der Poren auf der angeschliffenen Oberfläche der gesinterten Ringe.

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 12 -

Patentansprüche

1. Gesinterte Siliciumcarbidkörper mit einer Porosität von 2 bis 12 Vol.-%, wobei die Porosität aus nicht zusammenhängenden, geschlossenen Poren besteht, die gleichmäßig im Werkstoff der Körper verteilt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren kugelförmig sind und dass sie einen
5 Nenndurchmesser von 10 µm bis 48 µm aufweisen.
2. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren einen Nenndurchmesser von 15 µm bis 45 µm aufweisen.
3. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
10 gekennzeichnet, dass der anorganische Bestandteil des Werkstoffs aus 80% bis 98% Siliciumcarbid, 0,5% bis 5% Kohlenstoff, 0,3% bis 5% Bor und 0% bis etwa 20% eines Hartstoffs aus der Gruppe der Boride und/oder Silicide enthält.
4. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
15 dass der anorganische Bestandteil des Werkstoffs aus 85% bis 98% Siliciumcarbid, 1,5% bis 4% Kohlenstoff, 0,5% bis 2% Bor und 0% bis etwa 12% eines Hartstoffs aus der Gruppe der Boride und/oder Silicide enthält.
5. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumcarbid Alpha-Siliciumcarbid ist.
- 20 6. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Porosierungsmittel Ausbrennstoffe verwendet werden wie Polymere, Wachse Stärken oder Cellulose.
7. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Porosierungsmittel Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet wird.

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 13 -

8. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Porosierungsmittel in einer Menge von etwa 0,70 bis 5,40 Gew.-% zugegeben wird.
9. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Teilchen des Porosierungsmittels vor der Verdichtung des Grünkörpers im Bereich von etwa 18 µm bis etwa 57 µm liegt.
10. Gesinterte Siliciumcarbidkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Teilchen mit Durchmessern zwischen 30 µm und 45 µm bei etwa 80% der Gesamtmenge liegt.
11. Verfahren zur Herstellung von gesinterten Siliziumcarbidkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Porosierungsmittel in der Suspension der anorganischen Rohstoffkomponenten des Werkstoffs dispergiert wird und nach der Formgebung die zur Herstellung der Sinterkörper erforderliche Wärmebehandlung mittels Pyrolyse und Sintern erfolgt.
12. Verfahren zur Herstellung von gesinterten Siliziumcarbidkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Porosierungsmittel in der Suspension der anorganischen und organischen Rohstoffkomponenten des Werkstoffs dispergiert wird und nach der Formgebung die zur Herstellung der Sinterkörper erforderliche Wärmebehandlung mittels Pyrolyse und Sintern erfolgt.
13. Verfahren zur Herstellung von gesinterten Siliziumcarbidkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension der anorganischen und organischen Rohstoffkomponenten des Werkstoffs getrocknet wird und dass das Porosierungsmittel im trockenen Zustand mit

WO 2004/022507

PCT/EP2003/009748

- 14 -

den bereits gemischten anorganischen und organischen Komponenten homogen gemischt wird und nach der Formgebung die zur Herstellung der Sinterkörper erforderliche Formgebung und die Wärmebehandlung mittels Pyrolyse und Sintern erfolgt.